

## 明 細 書

## 消臭フィルター

## 技術分野

- [0001] この発明は、例えば、家庭用または業務用のエアコン、空気清浄機、冷蔵庫等のフィルター材、あるいは車などにおける車室内のいやな臭を取り除くフィルター材、あるいはトイレ等での悪臭を取り除くフィルター材等として使用される消臭フィルターに関し、特に異なる性質の複数の悪臭ガスを効率的に分解浄化するフィルターに関する。

## 背景技術

- [0002] 消臭フィルターは、様々な用途に利用されており、その消臭方法は大きく分類して活性炭やゼオライト等の吸着材を利用した吸着タイプと、オゾンや光触媒、金属フタロシアニン錯体等により悪臭物質を分解除去する触媒タイプ、あるいはこの吸着タイプと触媒タイプを併用した併用タイプに分けられる。このうち例えば、活性炭の優れた吸着作用を利用した技術がよく知られているが、これらは悪臭成分を吸着し、周辺の臭気濃度を短期的に低下させる働きには優れているが、悪臭成分の量が減少するわけではなく、有効期間に限りのある消臭方法といわれており、最近では悪臭物質を分解除去する触媒タイプあるいは併用タイプのものが多く用いられている。
- [0003] 例えば、特許文献1では、平面状シート(ライナー)と波形シート(中芯)とを構成部材とするコルゲートフィルターからなり、一方の部材が光触媒含有シートで構成され、他方の部材が特殊活性炭繊維シートで構成された光触媒複合コルゲートフィルターが開示されている。また、前記特殊活性炭繊維シートとしては、低級アルデヒド類除去用活性炭繊維シート、アルカリガス除去用活性炭繊維シート、酸性ガス除去用活性炭繊維シートのうち、少なくとも1種類の特殊活性炭繊維シートを前記光触媒含有シートと組み合わせ、アセトアルデヒド、アンモニア、硫化水素、酢酸等のガスを効率良く分解除去する方法が記載されている。
- [0004] また、特許文献2では、セラミック繊維不織布を骨格とする担持体に銅とマンガンを主成分とする金属酸化物を含有させた第1の脱臭体と、セラミック繊維不織布を骨格

とするゼオライト多孔体に金と鉄の金属酸化物を含有させた第2の脱臭体とからなる脱臭フィルターが開示されている。この脱臭フィルターでは、悪臭成分中の硫化水素、メルカプタン等は、セラミック繊維不織布を骨格とする担持体に銅とマンガンを主成分とする金属酸化物を含有させた第1の脱臭体により脱臭され、アンモニア、アミン等の含窒素化合物は、ゼオライト多孔体に金と鉄の金属酸化物を含有させた第2の脱臭体の表面に吸着されて効率的に脱臭される。

特許文献1:特開2003-62413号公報

特許文献2:特開平6-285144号公報

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、これらの従来技術は、いずれも吸着体と触媒を組み合わせたもので、吸着体に付着した悪臭を、触媒により分解し脱臭するものであり、効率的に脱臭する方法として有用な方法ではあるものの、かなり高価なものになるという問題があった。従って、もっと安価で消臭効果の大きいフィルターが求められている。

[0006] この発明は、かかる技術的背景に鑑みてなされたものであって、低コストでありながら、塩基性臭と酸性臭を同時に効率良く分解浄化できるフィルターを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 前記目的を達成するために、本発明は以下の手段を提供する。

[0008] [1]高いpH環境にした第1消臭フィルターと、低いpH環境にした第2消臭フィルターとを備えることを特徴とする消臭フィルター。

[0009] [2]前記第1消臭フィルター及び前記第2消臭フィルターは、活性炭混抄紙に金属フタロシアニン錯体が担持されたものからなる前項1に記載の消臭フィルター。

[0010] [3]前記第1消臭フィルター及び前記第2消臭フィルターは、活性炭混抄紙にコバルトフタロシアニン錯体が担持されたものからなる前項1に記載の消臭フィルター。

[0011] [4]前記第1消臭フィルター及び／又は前記第2消臭フィルターは、活性炭混抄紙にコバルトフタロシアニン錯体および鉄フタロシアニン錯体が担持されたものからなる前項1-3のいずれか1項に記載の消臭フィルター。

- [0012] [5]前記第1消臭フィルターは、活性炭混抄紙にコバルトフタロシアニン錯体および鉄フタロシアニン錯体が担持されたものからなる前項1〜3のいずれか1項に記載の消臭フィルター。
- [0013] [6]前記第1消臭フィルター及び前記第2消臭フィルターは、活性炭混抄紙にコバルトフタロシアニン錯体および鉄フタロシアニン錯体が担持されたものからなる前項1に記載の消臭フィルター。
- [0014] [7]前記錯体の担持質量比が、コバルトフタロシアニン錯体／鉄フタロシアニン錯体＝98／2〜55／45である前項4〜6のいずれか1項に記載の消臭フィルター。
- [0015] [8]前記錯体の担持質量比が、コバルトフタロシアニン錯体／鉄フタロシアニン錯体＝95／5〜85／15である前項4〜6のいずれか1項に記載の消臭フィルター。
- [0016] [9]前記高いpH環境がpH7.5〜12.0であり、前記低い高いpH環境がpH1.5〜5.0である前項1〜8のいずれか1項に記載の消臭フィルター。
- [0017] [10]前記錯体の担持量が、活性炭混抄紙1g当たり200〜20000  $\mu$ gの範囲である前項2〜9のいずれか1項に記載の消臭フィルター。
- [0018] [11]前記活性炭混抄紙は、活性炭含有率が40〜80質量％である前項2〜10のいずれか1項に記載の消臭フィルター。

#### 発明の効果

- [0019] [1]の発明のメカニズムは十分解明されていないが、高いpH環境にした第1消臭フィルターと低いpH環境にした第2消臭フィルターを組み合わせることにより、アンモニアやアミン類等の塩基性悪臭は、低いpH環境にした第2消臭フィルターに、硫化水素やメチルメルカプタン等の酸性悪臭は、高いpH環境にした第1消臭フィルターにそれぞれ選択的に吸着されて効果的に分解浄化されるものと考えられる。
- [0020] 例えば、第1消臭フィルター、第2消臭フィルターと順にガスが通過する構造のフィルターにおいては、酸性ガスは高いpH環境にした第1消臭フィルターによって吸着され分解される。塩基性のガスは、高いpH環境にした第1消臭フィルターを通過した後、低いpH環境にした第2消臭フィルターによって吸着され分解される。このように酸性ガスと塩基性ガスとは、それぞれ選択的に第1および第2消臭フィルターに吸着され効率的に消臭される。なお、第1消臭フィルターと第2消臭フィルターの構造がハ

ニカム構造である場合には、第1消臭フィルターと第2消臭フィルターを重ねて配置することにより、ハニカムの目にズレが生じることになり、悪臭ガスの流れに乱れが起こり、単一のフィルターよりもさらに吸着分解されやすいものとなる。

- [0021] [2]の発明では、消臭フィルターは、活性炭混抄紙に金属フタロシアニン錯体が担持されたものからなるので、活性炭の強力な吸着力によって吸着した臭気を、金属フタロシアニン錯体の酸化力によって消臭する。金属フタロシアニン錯体は、光触媒のように担持体を侵すことがない上に、バインダー樹脂を介さなくても活性炭混抄紙に直接担持され得るので、消臭剤として非常に有効である。
- [0022] [3]の発明では、消臭フィルターは、活性炭混抄紙にコバルトフタロシアニン錯体が担持されたものからなるので、他の金属フタロシアニン錯体を用いた場合と比較して、消臭性能をより向上させることができる。
- [0023] [4][5][6]の発明では、コバルトフタロシアニン錯体だけではなく鉄フタロシアニン錯体も併用して担持されているので、両錯体の相乗作用によって特にジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィドの消臭除去率を顕著に向上させることができる。
- [0024] 中でも、[5][6]の発明では、第1消臭フィルターにコバルトフタロシアニン錯体及び鉄フタロシアニン錯体が担持されているので、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィドの消臭除去率向上効果が特に著しい。
- [0025] [7]の発明では、前記両錯体の担持質量比が、コバルトフタロシアニン錯体／鉄フタロシアニン錯体＝98／2～55／45に設定されているから、両錯体の相乗作用が十分に発揮され得てジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィドの消臭性能を一層向上させることができる。
- [0026] [8]の発明では、前記両錯体の担持質量比が、コバルトフタロシアニン錯体／鉄フタロシアニン錯体＝95／5～85／15に設定されているから、両錯体の相乗作用が十分に発揮され得てジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィドの消臭性能をより一層向上させることができる。
- [0027] [9]の発明では、前記高いpH環境がpH7.5～12.0、前記低いpH環境がpH1.5～5.0であるので、酸性ガスと塩基性ガスとは、それぞれ選択的に第1、第2消臭フィルターに効率良く吸着され得て、十分な脱臭効果を得ることができる。

[0028] [10]の発明では、錯体の担持量が、活性炭混抄紙1g当たり200〜20000  $\mu$ gの範囲に設定されているから、消臭性能をさらに向上させることができる。

[0029] [11]の発明では、活性炭混抄紙における活性炭含有率が40〜80質量%であるから、十分な吸着効果が得られるものとなって、消臭性能をより一層向上させることができる。

#### 図面の簡単な説明

[0030] [図1]この発明の消臭フィルターの一実施形態を示す斜視図である。

#### 符号の説明

[0031] 1…消臭フィルター

2…第1消臭フィルター

3…第2消臭フィルター

#### 発明を実施するための最良の形態

[0032] この発明の消臭フィルターについて、図面を参照しつつ詳細に説明する。図1はこの発明に係る消臭フィルターの一実施形態を示す斜視図である。この図1において、消臭フィルター(1)は、高いpH環境の第1消臭フィルター(2)と、低いpH環境の第2消臭フィルター(3)とが接着一体化されたものからなる。前記消臭フィルター(1)を、例えば、ファン等の前後に設置して、臭気ガスを該消臭フィルター(1)内に通過せしめることによって消臭を行うことができる。

[0033] この発明の消臭フィルター(1)は、高いpH環境に設定した第1消臭フィルター(2)と、低いpH環境に設定した第2消臭フィルター(3)とを備えてなるものであるが、これらフィルター(2)(3)は、活性炭混抄紙に金属フタロシアニン錯体が担持されたものからなるのが好ましい。

[0034] 前記活性炭混抄紙は通常の湿式抄紙法により製造できる。例えば活性炭と天然パルプを水に添加し、水スラリーを作成する。そのスラリーを攪拌しながら所定の固形分濃度に調整し、その後カチオン系ポリマー又はアニオン系ポリマーを添加し、得られた凝集体水分散液を抄紙機を使い湿式抄紙法によりシート化し、乾燥処理を行なうことによって活性炭混抄紙を得る。この活性炭混抄紙をコルゲート加工機を用いて例えばハニカム形状等に加工しフィルターの形状にする。前記活性炭混抄紙によるハ

ニカムフィルターは活性炭の強い吸着力によって悪臭ガスの吸着体の役割をなすものである。

[0035] この発明に使用する活性炭としては、椰子殻活性炭、石油ピッチ系球状活性炭、活性炭素繊維、木質系活性炭等の活性炭系炭素多孔質体が、吸着比表面積が非常に高いことから好ましく用いられる。中でも、椰子殻活性炭を用いるのが特に好ましい。

[0036] また、前記活性炭混抄紙に使用する繊維としては、天然パルプ、ポリオレフィン及びアクリル繊維等のフィブリル化繊維を用いればよいが、金属フタロシアニン錯体の担持のし易さから天然パルプが特に好ましい。

[0037] この発明の消臭フィルター(1)に用いられる金属フタロシアニン錯体は、特に限定されるものではないが、例えば鉄フタロシアニン錯体、コバルトフタロシアニン錯体等が挙げられる。これらの中でもコバルトフタロシアニン錯体を用いるのが好ましく、この場合には、特にメチルメルカプタン、酢酸に対する消臭性能をさらに向上させることができる利点がある。前記コバルトフタロシアニン錯体としては、特に限定されるものではないが、例えばコバルトフタロシアニンポリスルホン酸ナトリウム、コバルトフタロシアニンオクタカルボン酸、コバルトフタロシアニンテトラカルボン酸、モノアミノトリカルボキシコバルトフタロシアニン等が挙げられる。前記鉄フタロシアニン錯体としては、特に限定されるものではないが、例えば鉄フタロシアニンテトラカルボン酸、鉄フタロシアニンオクタカルボン酸等が挙げられる。

[0038] 更に好ましい構成は、前記金属フタロシアニン錯体としてコバルトフタロシアニン錯体及び鉄フタロシアニン錯体を併用した構成である。具体的には、第1消臭フィルター(2)及び／又は前記第2消臭フィルター(3)は、活性炭混抄紙にコバルトフタロシアニン錯体および鉄フタロシアニン錯体が担持されたものからなる構成を採用するのが特に好ましい。この場合には、両錯体の相乗作用によって特にジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィドの消臭除去率を顕著に向上させることができる利点がある。中でも、少なくとも第1消臭フィルター(2)にコバルトフタロシアニン錯体及び鉄フタロシアニン錯体が担持されているのが望ましく、この場合にはジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィドの消臭除去率をさらに向上させることができる。

- [0039] 前記両錯体の担持質量比は、コバルトフタロシアニン錯体／鉄フタロシアニン錯体＝98／2～55／45に設定されるのが好ましい。このような比率範囲であれば、両錯体の相乗作用が十分に発揮され得てジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィドの消臭性能を一層向上させることができる。上記範囲を逸脱した場合には両錯体の相乗作用が殆ど得られない。中でも、前記両錯体の担持質量比は、コバルトフタロシアニン錯体／鉄フタロシアニン錯体＝95／5～85／15に設定されるのが特に好ましい。
- [0040] 前記金属フタロシアニン錯体を活性炭混抄紙に担持する前に、活性炭混抄紙をカチオン化処理することが望ましい。これは、金属フタロシアニン錯体の担持量を増大するための処理で、カチオン化処理は活性炭混抄紙の化学構造中にカチオン基を導入付与し得るものであればどのような処理であっても良い。中でも4級アンモニウム塩によりカチオン化処理が行われるのが好ましく、この場合には、金属フタロシアニン錯体の担持量をより増大させることができる利点がある。前記4級アンモニウム塩としては、例えば3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの縮合ポリマー等が挙げられる。
- [0041] 前記カチオン化処理された活性炭混抄紙によるフィルター（ハニカムフィルター等）を水洗し乾燥したあと、金属フタロシアニン錯体のアルカリ水溶液に含浸させ、しかる後水洗し乾燥することによって、前記高いpH環境の第1消臭フィルター（2）を得ることができる。なお、前記高いpH環境の第1消臭フィルター（2）としては、このような製造法によって製造されるものに特に限定されない。
- [0042] 次に前記高いpH環境の第1消臭フィルター（2）を酸性水溶液に含浸させ、水洗し乾燥することによって、前記低いpH環境の第2消臭フィルター（3）を得ることができる。なお、前記低いpH環境の第2消臭フィルター（3）としては、このような製造法によって製造されるものに特に限定されるものではない。
- [0043] しかして、例えば、前記高いpH環境の第1消臭フィルター（2）と前記低いpH環境の第2消臭フィルター（3）の2種類のフィルター材を接着材で貼り合わすことによって、本発明の消臭フィルター（1）を得ることができる。なお、勿論、前記第1消臭フィルター（2）と前記第2消臭フィルター（3）とを（接着剤を介さずに）単に重ね合わせ状に配

置した構成を採用しても良い。或いは、前記第1消臭フィルター(2)と前記第2消臭フィルター(3)とを離間させて配置した状態として消臭フィルター(1)を構成することもできる。また、消臭するガスの種類、濃度によって、前記第1消臭フィルター(2)と第2消臭フィルター(3)の枚数や組み合わせ順を適宜変更することもできる。

- [0044] また、前記第1消臭フィルター(2)、前記第2消臭フィルター(3)の形状はいずれも特に限定されない。例えば、平面的なシート状に形成されても良いし、波形状のシートに形成されても良いし、或いはハニカム構造に形成されても良い。要は、両消臭フィルター(2)(3)を消臭対象ガスが通過するように構成されていれば良い。
- [0045] 前記酸性水溶液としては、特に限定されるものではないが、不揮発性の鉱酸類、例えばリン酸水溶液等が挙げられる。
- [0046] また、前記アルカリ水溶液としては、特に限定されるものではないが、例えば水酸化ナトリウム水溶液等が挙げられる。
- [0047] また、前記接着材としては、特に限定されるものではないが、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸重合体等の水性エマルジョンあるいはホットメルト樹脂等が挙げられる。
- [0048] この発明において、前記高いpH環境はpH7.5〜12.0の範囲であるのが好ましい。高いpH環境がpH7.5未満では酸性臭の吸着スピードが低下するので好ましくない。また、高いpH環境がpH12.0を超えると金属フタロシアニン錯体の安定性が低下するので好ましくない。中でも、前記高いpH環境はpH8.0〜11.0の範囲であるのが特に好ましい。
- [0049] また前記低いpH環境はpH1.5〜5.0の範囲であるのが好ましい。低いpH環境がpH1.5より小さいと活性炭混抄紙を構成するセルロースが加水分解されて活性炭の脱落が生じやすくなるので好ましくない。また、低いpH環境がpH5.0を超えると塩基性臭の吸着スピードが低下するので好ましくない。中でも、前記低いpH環境はpH2.0〜4.0の範囲であるのが特に好ましい。
- [0050] この発明において、前記金属フタロシアニン錯体の担持量は、活性炭混抄紙1g当たり200〜20000  $\mu$ gの範囲であるのが好ましい。200  $\mu$ g未満では、分解速度が著しく低下するので好ましくない。一方、20000  $\mu$ gを超えると、消臭効果のこれ以上の



増大は殆ど望めないばかりか、徒にコストを増大させるので、好ましくない。中でも、前記金属フタロシアニン錯体の担持量は、活性炭混抄紙1g当たり300〜3000  $\mu$ gの範囲とするのが特に好ましい。

[0051] また、前記活性炭混抄紙における活性炭含有率は40〜80質量%であるのが好ましい。40質量%未満では、悪臭ガスの吸着スピードが低下するので好ましくない。また80質量%を超えると、必然的にセルロース系繊維の含有割合が減少する結果、フィルターとしての物理的な強度が低下するので好ましくない。中でも、活性炭混抄紙は、活性炭含有率が55〜75質量%であるのがより好ましい。

[0052] また、この発明において、前記活性炭混抄紙にさらに他の消臭剤、臭気吸着剤、添加剤等を担持せしめた構成を採用しても良い。他の消臭剤としては例えばヒドラジン誘導体やポリビニルアミン化合物を例示できる。また、臭気吸着剤としては、活性炭の他に、ゼオライト等の多孔質無機物質を例示できる。

[0053] 前記ヒドラジン誘導体としては、例えばヒドラジン系化合物と長鎖の脂肪族系化合物とを反応させたもの、或いはヒドラジン系化合物と芳香族系化合物とを反応させたもの等が挙げられる。中でも、ヒドラジンおよびセミカルバジドからなる群より選ばれる1種または2種の化合物と、炭素数8〜16のモノカルボン酸、ジカルボン酸、芳香族モノカルボン酸および芳香族ジカルボン酸からなる群より選ばれる1種または2種以上の化合物と、炭素数8〜16のモノグリシジル誘導体およびジグリシジル誘導体からなる群より選ばれる1種または2種以上の化合物との反応生成物が好適である。このようなヒドラジン誘導体をさらに用いれば、一層優れた消臭性能を得ることができる。前記反応生成物としては、具体的には、セバシン酸ジヒドラジド、ドテカンニ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどが挙げられるが、特にこれら例示の化合物に限定されるものではない。

### 実施例

[0054] 次に、この発明の具体的実施例について説明する。

[0055] <実施例1>

椰子殻活性炭70質量部と天然パルプ30質量部を水200質量部に添加し、水スラリーを作成する。得られた凝集体水分散液を抄紙機を使い湿式抄紙法によりシート

化し、乾燥処理を行ない活性炭混抄紙を得た。得られた活性炭混抄紙の一部をコルゲート加工機を用いて波型形状紙に加工した。この波型形状紙と、平面形状紙をエチレンー酢酸ビニル共重合体からなる接着剤で接着して積層し、セル密度が230セル/inch<sup>2</sup>のフィルター材を得た。このフィルター材を3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液にてカチオン化処理した後、乾燥させた。次に、このカチオン化処理後のフィルター材を、0.5質量%のコバルトフタロシアニンポリスルホン酸ナトリウムと5g/Lの水酸化ナトリウムを含有したアルカリ水溶液に含浸した後、水洗して乾燥することによって、高いpH環境にした(pH10.0)第1消臭フィルター(2)を得た。

[0056] 次に、前記第1消臭フィルターのうちの半数を2質量%のリン酸水溶液に含浸させた後、水洗して乾燥することによって、低いpH環境にした(pH3.0)第2消臭フィルター(3)を得た。前記第1消臭フィルター(2)と第2消臭フィルター(3)をエチレンー酢酸ビニル共重合体からなる接着剤で接着一体化して消臭フィルター(1)を得た。得られた消臭フィルターにおいて、コバルトフタロシアニンポリスルホン酸ナトリウムの活性炭混抄紙への担持量は400  $\mu$ g/gであった。また、活性炭混抄紙における椰子殻活性炭の含有率は70質量%であった。

[0057] <実施例2>

前記アルカリ水溶液として、0.5質量%コバルトフタロシアニンポリスルホン酸ナトリウムと50g/Lの水酸化ナトリウムを含有したアルカリ水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして消臭フィルター(1)を得た。なお、高いpH環境にした第1消臭フィルター(2)のpHは12.0であった。

[0058] <実施例3>

前記アルカリ水溶液として、1.5質量%コバルトフタロシアニンポリスルホン酸ナトリウムと5g/Lの水酸化ナトリウムを含有したアルカリ水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして消臭フィルター(1)を得た。なお、得られた消臭フィルターにおいて、コバルトフタロシアニンポリスルホン酸ナトリウムの活性炭混抄紙への担持量は1000  $\mu$ g/gであった。

[0059] <実施例4>

椰子殻活性炭30質量部と天然パルプ30質量部を水200質量部に添加し、水スラリーを作成するものとした以外は、実施例1と同様にして消臭フィルター(1)を得た。なお、活性炭混抄紙における椰子殻活性炭の含有率は50質量%であった。

[0060] <実施例5>

前記リン酸水溶液として、5質量%のリン酸水溶液を用いるものとした以外は、実施例1と同様にして消臭フィルター(1)を得た。なお、低いpH環境にした第2消臭フィルター(3)のpHは1.5であった。

[0061] <実施例6>

実施例1で得られた第1消臭フィルター2枚(2)(2)の間に、実施例1で得られた第2消臭フィルター1枚(3)を挟み込んで接着一体化して、消臭フィルター(1)を得た。

[0062] <実施例7>

実施例1で得られた第1消臭フィルター2枚(2)(2)と、実施例1で得られた第2消臭フィルター2枚(3)(3)を2枚ずつ順に重ねて接着一体化して、消臭フィルター(1)を得た。

[0063] <実施例8>

前記アルカリ水溶液として、0.485質量%コバルトフタロシアニンポリスルホン酸ナトリウム、0.015質量%の鉄フタロシアニンテトラカルボン酸ナトリウムおよび5g/Lの水酸化ナトリウムを含有したアルカリ水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして消臭フィルター(1)を得た。なお、高いpH環境にした第1消臭フィルター(2)のpHは12.0であった。また、金属フタロシアニン錯体(コバルト系及び鉄系の合計)の活性炭混抄紙への担持量は400  $\mu\text{g/g}$ であった。即ち、コバルトフタロシアニンポリスルホン酸ナトリウムの活性炭混抄紙への担持量は388  $\mu\text{g/g}$ であり、鉄フタロシアニンテトラカルボン酸ナトリウムの活性炭混抄紙への担持量は12  $\mu\text{g/g}$ であった。

[0064] <実施例9>

前記アルカリ水溶液として、0.45質量%コバルトフタロシアニンポリスルホン酸ナトリウム、0.05質量%の鉄フタロシアニンテトラカルボン酸ナトリウムおよび5g/Lの水酸化ナトリウムを含有したアルカリ水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして消臭フィルター(1)を得た。なお、高いpH環境にした第1消臭フィルター(2)のpHは1

2.0であった。また、金属フタロシアニン錯体(コバルト系及び鉄系の合計)の活性炭混抄紙への担持量は $400\mu\text{g/g}$ であった。即ち、コバルトフタロシアニンポリスルホン酸ナトリウムの活性炭混抄紙への担持量は $360\mu\text{g/g}$ であり、鉄フタロシアニンテトラカルボン酸ナトリウムの活性炭混抄紙への担持量は $40\mu\text{g/g}$ であった。

[0065] <実施例10>

前記アルカリ水溶液として、0.30質量%コバルトフタロシアニンポリスルホン酸ナトリウム、0.20質量%の鉄フタロシアニンテトラカルボン酸ナトリウムおよび $5\text{g/L}$ の水酸化ナトリウムを含有したアルカリ水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして消臭フィルター(1)を得た。なお、高いpH環境にした第1消臭フィルター(2)のpHは12.0であった。また金属フタロシアニン錯体(コバルト系及び鉄系の合計)の活性炭混抄紙への担持量は $400\mu\text{g/g}$ であった。即ち、コバルトフタロシアニンポリスルホン酸ナトリウムの活性炭混抄紙への担持量は $240\mu\text{g/g}$ であり、鉄フタロシアニンテトラカルボン酸ナトリウムの活性炭混抄紙への担持量は $160\mu\text{g/g}$ であった。

[0066] <比較例1>

前記アルカリ水溶液として、0.5質量%コバルトフタロシアニンポリスルホン酸ナトリウムを含有した水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして消臭フィルター(1)を得た。なお、第1消臭フィルター(2)のpHは7.0であった。

[0067] <比較例2>

椰子殻活性炭10質量部と天然パルプ30質量部を水200質量部に添加し、水スラリーを作成するものとした以外は、実施例1と同様にして消臭フィルター(1)を得た。なお、活性炭混抄紙における椰子殻活性炭の含有率は25質量%であった。

[0068] <比較例3>

前記リン酸水溶液として、0.1質量%のリン酸水溶液を用いるものとした以外は、実施例1と同様にして消臭フィルター(1)を得た。なお、第2消臭フィルター(3)のpHは6.0であった。

[0069] <比較例4>

前記アルカリ水溶液として、0.1質量%コバルトフタロシアニンポリスルホン酸ナトリウムと $5\text{g/L}$ の水酸化ナトリウムを含有したアルカリ水溶液を用いた以外は、実施例1

と同様にして消臭フィルター(1)を得た。なお、得られた消臭フィルターにおいて、コバルトフタロシアニンポリスルホン酸ナトリウムの活性炭混抄紙への担持量は $150 \mu\text{g/g}$ であった。

[0070] <比較例5>

実施例1で得られた第1消臭フィルター1枚(2)のみを用いて消臭フィルター(1)を構成した。

[0071] <比較例6>

実施例1で得られた第1消臭フィルター2枚(2)(2)を用いて消臭フィルター(1)を構成した。

[0072] <比較例7>

実施例1において椰子殻活性炭を用いないものとした以外は、実施例1と同様にして、消臭フィルター(1)を得た。

[0073] 上記のようにして作成された各消臭フィルターに対し、下記試験法に従い、評価を行った。その結果を表3に示す。

[0074] [表1]

	第1消臭 フィルター のpH	第2消臭 フィルター のpH	活性炭混抄紙1g当たりの 金属フタロシアニン錯体の担持量 ( $\mu\text{g}$ )	活性炭混抄紙における 活性炭含有率 (質量%)	第1消臭 フィルター の枚数(枚)	第2消臭 フィルター の枚数(枚)
実施例1	10.0	3.0	400	70	1	1
実施例2	12.0	3.0	400	70	1	1
実施例3	10.0	3.0	1000	70	1	1
実施例4	10.0	3.0	400	50	1	1
実施例5	10.0	1.5	400	70	1	1
実施例6	10.0	3.0	400	70	2	1
実施例7	10.0	3.0	400	70	2	2
実施例8	10.0	3.0	400(Co系錯体388 $\mu\text{g}$ + Fe系錯体12 $\mu\text{g}$ )	70	1	1
実施例9	10.0	3.0	400(Co系錯体360 $\mu\text{g}$ + Fe系錯体40 $\mu\text{g}$ )	70	1	1
実施例10	10.0	3.0	400(Co系錯体240 $\mu\text{g}$ + Fe系錯体160 $\mu\text{g}$ )	70	1	1

[0075] [表2]

	第1消臭 フィルター のpH	第2消臭 フィルター のpH	活性炭混抄紙1g当たり の錯体の担持量 ( $\mu\text{g}$ )	活性炭混抄紙における 活性炭含有率 (質量%)	第1消臭 フィルター の枚数(枚)	第2消臭 フィルター の枚数(枚)
比較例1	7.0	3.0	400	70	1	1
比較例2	10.0	3.0	400	25	1	1
比較例3	10.0	6.0	400	70	1	1
比較例4	10.0	3.0	150	70	1	1
比較例5	10.0	—	400	70	1	0
比較例6	10.0	—	400	70	2	0
比較例7	10.0	3.0	400	—(0)	1	1

[0076] [表3]

消臭性能試験結果														
	アンモニア		硫化水素		メチルメルカプタン		酢酸		アセトアルデヒド		ホルムアルデヒド		ジメチルスルファイト	
	除去率 (%)	評価	除去率 (%)	評価	除去率 (%)	評価	除去率 (%)	評価	除去率 (%)	評価	除去率 (%)	評価	除去率 (%)	評価
実施例1	99	◎	98	◎	98	◎	96	◎	95	◎	95	◎	85	△
実施例2	99	◎	100	◎	100	◎	98	◎	97	◎	98	◎	86	△
実施例3	100	◎	100	◎	100	◎	98	◎	96	◎	96	◎	88	△
実施例4	95	◎	93	○	93	○	92	○	90	○	92	○	85	△
実施例5	100	◎	98	◎	98	◎	95	◎	95	◎	97	◎	95	◎
実施例6	99	◎	100	◎	100	◎	100	◎	99	◎	99	◎	99	◎
実施例7	100	◎	100	◎	100	◎	100	◎	100	◎	100	◎	100	◎
実施例8	100	◎	100	◎	100	◎	100	◎	96	◎	98	◎	93	○
実施例9	100	◎	100	◎	100	◎	100	◎	98	◎	99	◎	93	○
実施例10	100	◎	100	◎	99	◎	99	◎	98	◎	99	◎	91	○
比較例1	99	◎	92	○	91	○	89	△	87	△	89	△	82	×
比較例2	87	△	85	△	79	×	63	×	61	×	68	×	47	×
比較例3	82	×	96	◎	95	◎	95	◎	95	◎	95	◎	84	×
比較例4	91	○	89	△	87	△	85	△	85	△	87	△	74	×
比較例5	38	×	81	×	79	×	75	×	72	×	78	×	57	×
比較例6	51	×	91	○	90	○	87	△	85	△	87	△	81	×
比較例7	48	×	42	×	37	×	35	×	35	×	37	×	24	×



## [0077] &lt;消臭性能試験法&gt;

## (アンモニア消臭性能)

消臭フィルター(1)から切り出した円形試験片(直径50mm厚さ20mm(各消臭フィルター層の厚さ10mmを一体化))を長尺の円筒管の中間位置に配置されたサンプルホルダーに固定し、円筒の一端から毎分5リットルの通気を行なうファンをセットした試験キットを、内容量250リットルのアクリルボックス内に入れた後、ボックス内において濃度が100ppmとなるようにアンモニアガスを注入し、1時間経過後にアンモニアガスの残存濃度を測定し、この測定値よりアンモニアガスを除去した総量を算出し、これよりアンモニアガスの除去率(%)を算出した。

## (硫化水素消臭性能)

アンモニアガスに代えて硫化水素ガスを用いてアクリルボックス内において濃度が10ppmとなるように注入した以外は、上記アンモニア消臭性能測定と同様にして硫化水素の除去率(%)を算出した。

## (メチルメルカプタン消臭性能)

アンモニアガスに代えてメチルメルカプタンガスを用いてアクリルボックス内において濃度が10ppmとなるように注入した以外は、上記アンモニア消臭性能測定と同様にしてメチルメルカプタンガスの除去率(%)を算出した。

## (酢酸消臭性能)

アンモニアガスに代えて酢酸ガスを用いてアクリルボックス内において濃度が10ppmとなるように注入した以外は、上記アンモニア消臭性能測定と同様にして酢酸ガスの除去率(%)を算出した。

## (アセトアルデヒド消臭性能)

アンモニアガスに代えてアセトアルデヒドガスを用いてアクリルボックス内において濃度が10ppmとなるように注入した以外は、上記アンモニア消臭性能測定と同様にしてアセトアルデヒドの除去率(%)を算出した。

## (ホルムアルデヒド消臭性能)

アンモニアガスに代えてホルムアルデヒドガスを用いてアクリルボックス内において濃度が10ppmとなるように注入した以外は、上記アンモニア消臭性能測定と同様に

してホルムアルデヒドの除去率(%)を算出した。

(ジメチルスルフィド消臭性能)

アンモニアガスに代えてジメチルスルフィドガスを用いてアクリルボックス内において濃度が10ppmとなるように注入した以外は、上記アンモニア消臭性能測定と同様にしてジメチルスルフィドの除去率(%)を算出した。なお、ジメチルスルフィドは、磯の香りのような臭いがある。

(ジメチルジスルフィド消臭性能)

アンモニアガスに代えてジメチルジスルフィドガスを用いてアクリルボックス内において濃度が10ppmとなるように注入した以外は、上記アンモニア消臭性能測定と同様にしてジメチルジスルフィドの除去率(%)を算出した。なお、ジメチルジスルフィドは、漬け物のような臭いがある。

[0078] そして、除去率が95%以上であるものを「◎」、除去率が90%以上95%未満であるものを「○」、除去率が85%以上90%未満であるものを「△」、除去率が85%未満であるものを「×」と評価した。

[0079] 表から明らかなように、この発明の実施例1〜7の消臭フィルターは、アンモニア、硫化水素、メチルメルカプタン、酢酸、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドのいずれに対しても優れた消臭性能を発揮できた。また、この発明の実施例8〜10の消臭フィルターは、アンモニア、硫化水素、メチルメルカプタン、酢酸、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、さらにはジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィドのいずれに対しても優れた消臭性能を発揮した。

[0080] これに対して、比較例1〜7の消臭フィルターでは、いずれも十分な消臭性能が得られなかった。

[0081] 本願は、2003年10月20日付で出願された日本国特許出願の特願2003-358642号の優先権主張を伴うものであり、その開示内容は、そのまま本願の一部を構成するものである。

[0082] ここで用いられた用語および説明は、この発明に係る実施形態を説明するために用いられたものであって、この発明はこれに限定されるものではない。この発明は請求の範囲であれば、その精神を逸脱するものではない限り、いかなる設計的变化も

許容するものである。

#### 産業上の利用可能性

- [0083] この発明の消臭フィルターは、例えば、家庭用または業務用のエアコン、空気清浄機、冷蔵庫等のフィルター材、あるいは車などにおける車室内のいやな臭を取り除くフィルター材、あるいはトイレ等での悪臭を取り除くフィルター材等として使用される。

## 請求の範囲

- [1] 高いpH環境にした第1消臭フィルターと、低いpH環境にした第2消臭フィルターとを備えることを特徴とする消臭フィルター。
- [2] 前記第1消臭フィルター及び前記第2消臭フィルターは、活性炭混抄紙に金属フタロシアニン錯体が担持されたものからなる請求項1に記載の消臭フィルター。
- [3] 前記第1消臭フィルター及び前記第2消臭フィルターは、活性炭混抄紙にコバルトフタロシアニン錯体が担持されたものからなる請求項1に記載の消臭フィルター。
- [4] 前記第1消臭フィルター及び／又は前記第2消臭フィルターは、活性炭混抄紙にコバルトフタロシアニン錯体および鉄フタロシアニン錯体が担持されたものからなる請求項1～3のいずれか1項に記載の消臭フィルター。
- [5] 前記第1消臭フィルターは、活性炭混抄紙にコバルトフタロシアニン錯体および鉄フタロシアニン錯体が担持されたものからなる請求項1～3のいずれか1項に記載の消臭フィルター。
- [6] 前記第1消臭フィルター及び前記第2消臭フィルターは、活性炭混抄紙にコバルトフタロシアニン錯体および鉄フタロシアニン錯体が担持されたものからなる請求項1に記載の消臭フィルター。
- [7] 前記錯体の担持質量比が、コバルトフタロシアニン錯体／鉄フタロシアニン錯体＝98／2～55／45である請求項4～6のいずれか1項に記載の消臭フィルター。
- [8] 前記錯体の担持質量比が、コバルトフタロシアニン錯体／鉄フタロシアニン錯体＝95／5～85／15である請求項4～6のいずれか1項に記載の消臭フィルター。
- [9] 前記高いpH環境がpH7.5～12.0であり、前記低い高いpH環境がpH1.5～5.0である請求項1～8のいずれか1項に記載の消臭フィルター。
- [10] 前記錯体の担持量が、活性炭混抄紙1g当たり200～20000  $\mu$ gの範囲である請求項2～9のいずれか1項に記載の消臭フィルター。
- [11] 前記活性炭混抄紙は、活性炭含有率が40～80質量％である請求項2～10のいずれか1項に記載の消臭フィルター。

## 補正書の請求の範囲

[2005年2月15日 (15. 02. 05) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1-11は補正された請求の範囲1-8に置き換えられた。(2頁)]

1. (補正後) 高いpH環境にした第1消臭フィルターと、低いpH環境にした第2消臭フィルターとを備え、

前記第1消臭フィルター及び／又は前記第2消臭フィルターは、活性炭混抄紙にコバルトフタロシアニン錯体および鉄フタロシアニン錯体が担持されたものからなることを特徴とする消臭フィルター。

2. (補正後) 高いpH環境にした第1消臭フィルターと、低いpH環境にした第2消臭フィルターとを備え、

前記第1消臭フィルターは、活性炭混抄紙にコバルトフタロシアニン錯体および鉄フタロシアニン錯体が担持されたものからなることを特徴とする消臭フィルター。

3. (補正後) 高いpH環境にした第1消臭フィルターと、低いpH環境にした第2消臭フィルターとを備え、

前記第1消臭フィルター及び前記第2消臭フィルターは、活性炭混抄紙にコバルトフタロシアニン錯体および鉄フタロシアニン錯体が担持されたものからなることを特徴とする消臭フィルター。

4. (補正後) 前記錯体の担持質量比が、コバルトフタロシアニン錯体／鉄フタロシアニン錯体＝98／2～55／45である請求項1～3のいずれか1項に記載の消臭フィルター。

5. (補正後) 前記錯体の担持質量比が、コバルトフタロシアニン錯体／鉄フタロシアニン錯体＝95／5～85／15である請求項1～3のいずれか1項に記載の消臭フィルター。

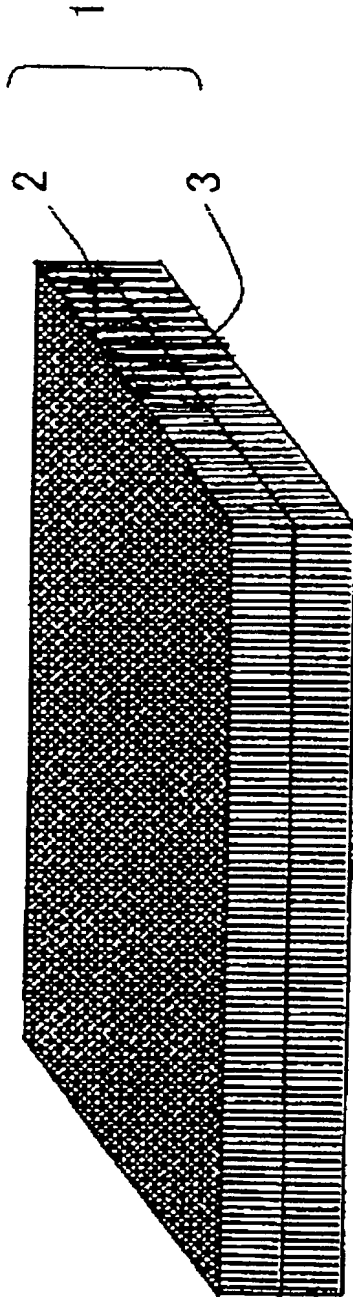
6. (補正後) 前記高いpH環境がpH7.5～12.0であり、前記低いpH

環境がpH 1.5～5.0である請求項1～5のいずれか1項に記載の消臭フィルター。

7. (補正後) 前記錯体の担持量が、活性炭混抄紙1g当たり200～20000 $\mu$ gの範囲である請求項1～6のいずれか1項に記載の消臭フィルター。

8. (補正後) 前記活性炭混抄紙は、活性炭含有率が40～80質量%である請求項1～7のいずれか1項に記載の消臭フィルター。

[図1]



THIS PAGE BLANK (USPTO)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> A61L9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> A61L9/00, B01D53/04, 53/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-502400 A (Hölter, Heinz), 14 September, 1988 (14.09.88), Full text & WO 1987/04233 A & DE 3600462 A1 & EP 230875 A1	1, 9
X Y	JP 5-68832 A (Toyobo Co., Ltd.), 23 March, 1993 (23.03.93), Full text (Family: none)	1 2, 3, 9-11
X Y	JP 11-156124 A (Toyobo Co., Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), Full text (Family: none)	1 2, 3, 9-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 December, 2004 (06.12.04)

Date of mailing of the international search report  
21 December, 2004 (21.12.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015509

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-9019 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 16 January, 2001 (16.01.01), Full text & CN 1272382 A	2,3,9-11 4-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> A61L 9/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> A61L 9/00, B01D 53/04, 53/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 63-502400 A(ヘルター, ハイツ), 1988. 09. 14, 全文 & WO 1987/04233 A & DE 3600462 A1 & EP 230875 A1	1, 9
X Y	JP 5-68832 A(東洋紡績株式会社), 1993. 03. 23, 全文(ファミリーなし)	1 2, 3, 9-11
X Y	JP 11-156124 A(東洋紡績株式会社), 1999. 06. 15, 全文(ファミリーなし)	1 2, 3, 9-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 12. 2004

国際調査報告の発送日 21.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915

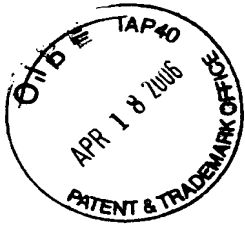
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 森 健一

4 Q

9 2 6 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3467

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2001-9019 A(呉羽化学工業株式会社), 2001. 01. 16, 全文 & CN 1272382 A 	2, 3, 9-11 4 - 8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (1870)**